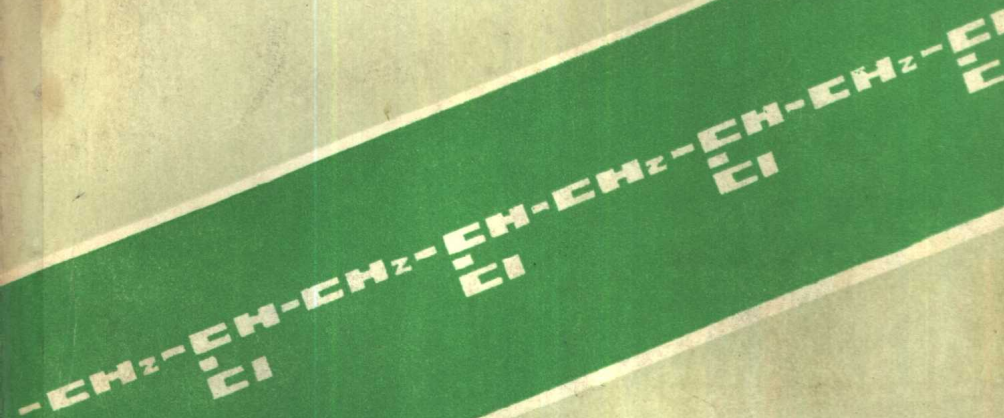


[苏] K. C 明斯格尔 著
П. Т 费多谢耶娃
马文杰 黄子铮 译



JULUYIXI DE
JIANGJIEYUNENDING
聚氯乙烯的
降解与稳定

轻工业出版社

聚氯乙烯的降解和稳定

〔苏〕 K. C. 明斯格尔 Г. Т. 费多谢耶娃 著

马文杰 黄子铮 译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书详细论述了聚氯乙烯化学结构与稳定性的关系, 聚氯乙烯稳定化的途径, 具体配方的主要组分和最优化以及协同混合作用机理方面的理论和实践问题。可供从事聚氯乙烯树脂生产、制品加工和应用方面工作的科技人员阅读参考。

ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Минскер К.С.Федосеева Г.Т.

Издательство «Химия», 1979

聚氯乙烯的降解与稳定

〔苏〕К.С.明斯格尔 Г.Т.费多谢耶娃 著

马文杰 黄子铮 译

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

重庆新华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张: 12 4/32 字数: 268千字

1985年5月 第一版第一次印刷

印数: 1—6,000

统一书号: 15042·1884 定价: 2.85元

译者的话

本书译自苏联 К.С. Минскер, Г.Т. Федосеева 著的《ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА》(化学出版社1979)第二版,它是一本阐述工业上产量最大的聚合物之一的聚氯乙烯降解和稳定的最新概念的专著。第二版在第一版(1972年出版)的基础上作了大量的修改。书中严密地、科学地论述了聚氯乙烯化学结构与其稳定性的关系、聚氯乙烯稳定化的途径、具体配方的主要组分和最优化、协同混合物作用机理等方面的理论和实践问题。书中选列了大量的文献,并作了说明。

本书适用于从事聚氯乙烯树脂生产、制品加工和应用方面的科研技术人员阅读参考,也可作为有关高等学校教师、研究生和大学生的参考书。

译文曾由焦书科、刘孟周校阅,在此谨致谢意。

由于译者水平所限,译文难免有错误和不当之处,请读者批评指正。

谨以本书永远纪念杰出的苏联科学家、高尚的人、我们的良师、苏联科学院院士瓦连金·阿列克谢耶维奇·卡尔金。

序 言

聚氯乙烯在世界工业生产的聚合物中占有重要的位置。以其为基料制成的材料和制品，在所有工业部门、农业和日常生活中用于最多种多样化的目的。它们卓有成效地代替诸如金属、玻璃、纸张、皮革、木材等传统材料。

聚氯乙烯的消费结构，在很大程度上取决于工业产量，聚合物、稳定剂和其它组分牌号的质量和数量，以及拥有高质量的现代化设备的聚氯乙烯加工工厂。

聚氯乙烯有很多优点，但也有严重的缺点：对各种能和化学作用的稳定性低，这表现在制得的材料对老化有高度的倾向性。在加工过程中和制品使用时，为了防止热、光、机械、化学、生物、大气以及其他因素对聚氯乙烯的有害作用，必须采用属于不同种类化合物的稳定添加剂。除了稳定剂外，在聚氯乙烯组分中，还常常加入抗静电剂、阻燃剂、改性剂、增塑剂、改善气味的添加剂、染料等。所有这些组成了稳定的聚合物，并带来了加工和使用中保持使用性能等问题的复杂性。在制定聚氯乙烯材料和制品的最佳配方时，存在一定的困难。本书旨在研究聚氯乙烯的各种降解和稳定。

从本书第一版问世以来，已经有五年多了，然而在此期

间内，看来，关于聚氯乙烯稳定性低的原因不可改变的看法发生了根本的变化。

由于主要是在以伟大十月革命四十周年命名的国立巴什基尔大学进行的研究，确定了聚氯乙烯降解和稳定的基本动力学规律，揭示了提高其稳定性的新途径。很多问题是在和苏联科学院通讯院士帕·阿·基尔皮奇尼科夫、化学科学博士阿·阿·柏尔林、化学科学博士格·叶·扎依科夫、捷克斯洛伐克社会主义共和国的科学副博士马·科林斯基和工程师、科学副博士兹·维梅扎尔一起工作的过程中解决的。在聚氯乙烯大分子成分中被鉴定出来的、决定聚合物高速度分解的含氧基团（羰基烯丙基），是一把认识聚氯乙烯很多秘密的钥匙。

上述情况决定了必须出版完全修改的第二版。这本新书从根本上以新的科学态度写成，包括了丰富的实践上有用的材料。

作者对自己的严格的，但是善意的教导者格·阿·拉苏雅耶夫院士和尼·马·艾马努厄里院士表示衷心的感谢，感谢他们对我们工作的支持，对一系列基本问题进行有益的讨论和富有成效的鼓励性辩论。

作者对给以有益咨询并提供编写第十四章所需材料的物理数学科学副博士特·马·卡尔塔什娃、乐意提供有机锡稳定剂综述报告预印本的帕·克里姆什工程师（德意志民主共和国）以及帮助整理手稿的化学科学副博士斯·弗·科列索夫和拉·符·加塔乌林表示谢意。

当然，在聚氯乙烯降解和稳定的科学与应用方面的复杂而有意义的领域中，还存在很多尚未解决的问题。本书新版不足之处在所难免。

对本书内容的所有批评意见，我们将乐意接受并仔细加以考虑。

作者

目 录

第一部分 聚氯乙烯的降解

第一章 聚氯乙烯的化学结构及其大分子的稳定

- 性..... (1)
- 1.1 聚氯乙烯大分子的化学结构 (2)
- 1.2 大分子结构对聚氯乙烯稳定性的影响 (8)
- 1.3 配方和工艺因素对聚氯乙烯大分子内部 >C=C< 键含量的影响..... (18)
- 1.4 聚氯乙烯大分子的立体异构对其稳定性的影响..... (23)

第二章 聚氯乙烯在能的作用下的降解..... (25)

- 2.1 聚氯乙烯在能的作用下的化学转化 (25)
- 2.2 聚氯乙烯的热分解 (26)
- 2.3 聚氯乙烯在光、电离辐射和放电作用下的分解..... (29)
- 2.4 聚氯乙烯在机械应力作用下的分解 (35)

第三章 聚氯乙烯降解过程的动力学和机理..... (40)

- 3.1 聚氯乙烯的脱氯化氢作用 (40)
- 3.2 脱烃作用 (50)
- 3.3 聚氯乙烯大分子之间桥键的生成 (长链的交联) (51)
- 3.4 聚氯乙烯降解时多烯序列组的形成·聚氯乙烯的着色..... (58)

第四章 聚氯乙炔在化学物质作用下的分解	(72)
4.1 氧的影响	(72)
4.2 臭氧的影响	(84)
4.3 卤素的影响	(89)
4.4 氯化氢的影响	(91)
4.5 质子酸、酯、酸酐、酚和醇的影响	(98)
4.6 金属的影响	(101)
4.7 金属化合物的影响	(103)
4.8 游离基反应过程中引发剂的影响	(114)
4.9 含氮化合物的影响	(118)
4.10 聚合物添加剂的影响	(122)
4.11 微生物的影响	(122)

第二部分 聚氯乙炔的稳定化

第五章 稳定化原则	(127)
5.1 对稳定剂的一般要求	(129)
5.2 稳定剂的分类	(130)
第六章 含金属的化学稳定剂	(132)
6.1 含铅化合物	(132)
6.2 以元素周期表第 1 和第 2 族金属的盐类为基础的 稳定剂	(143)
6.3 有机锡化合物	(154)
6.4 金属化合物使聚氯乙炔稳定化的一般动力 学规律	(164)
第七章 有机稳定剂	(188)
7.1 酚类化合物	(188)
7.2 含氮化合物	(196)

7.3	环氧化合物	(199)
7.4	含磷化合物	(204)
第八章	聚氯乙烯抗辐射降解稳定剂	(215)
8.1	光稳定剂	(215)
8.2	抗辐射稳定剂	(223)
第九章	力化学稳定剂 (润滑剂、润滑油)	(225)
9.1	化学结构	(230)
9.2	稳定作用	(235)
第十章	生物化学稳定剂	(244)
10.1	化学结构	(245)
10.2	防护作用	(247)
第十一章	聚氯乙烯稳定化时的协同作用现象	(249)
11.1	混合稳定剂的协同作用机理	(250)
11.2	稳定剂的某些具体并用的协同作用特 性	(256)

第三部分 聚氯乙烯稳定化的 实践方向

第十二章	聚氯乙烯各组分的特性	(263)
12.1	聚氯乙烯树脂	(263)
12.2	增塑剂	(268)
12.3	改性剂	(273)
12.4	填充剂	(277)
12.5	颜料、染料	(280)
12.6	光学增白剂	(283)
12.7	抗静电剂 (去静电剂)	(284)
12.8	阻燃剂	(291)

12.9	脱臭剂 (“香料”)	(294)
12.10	驱避剂	(295)
第十三章 聚氯乙烯塑料成型加工的主要方法及稳定剂的选择原则 (297)		
13.1	捏和	(297)
13.2	辊压	(299)
13.3	压延	(300)
13.4	压制	(302)
13.5	挤出	(302)
13.6	注射	(304)
13.7	真空成型	(306)
13.8	糊的加工	(307)
13.9	废料利用	(309)
第十四章 制定聚氯乙烯材料配方的一般原则 (310)		
14.1	在制定聚氯乙烯材料配方时的最优化	(310)
参考文献		(347)
主要缩写和符号		(372)

第一部分 聚氯乙烯 的降解

第一章 聚氯乙烯的化学结构 及其大分子的稳定性

聚氯乙烯 (ПВХ) 以氯乙烯为原料, 通过乳液、悬浮、本体 (块状) 聚合和特殊的合成方法制得。它是一种多毛细孔的粉状物质, 其性质与由聚合的方法和条件所决定的分子特性 (分子量、分子量分布、链的结构) 和形态学特性 (表面特征、颗粒的内部结构、粒度分布) 有密切关系。而聚氯乙烯的分子和形态学特性又决定了聚合物在成型加工时的特性和制品的性能。对降解来说, 聚氯乙烯的稳定性具有特别重要的意义。甚至在制造、运输和贮存时, 聚氯乙烯有可能受到热的作用 (更多的是热氧化作用), 以及某些伴生杂质或者专门加入的化学添加剂的化学作用 (聚合物分子链破坏的催化或抑制作用)。通常在高于粘流温度 T_T , 亦即在 $147 \sim 227^\circ\text{C}$ 范围内进行成型加工。这时, 聚氯乙烯大分子受到基本上是属于热氧化作用、机械作用以及某些化学作用的综合作用, 并由上述作用引起化学转变。聚氯乙烯材料及其制品在低于聚合物玻璃化温度 ($T_G = 77^\circ\text{C}$) 时使用, 极少在 T_G 和 T_T 之间的温度下使用。因此, 在使用聚氯乙烯材料和制品时, 首

先应该考虑自然条件的影响,主要是光和电离辐射的影响,以及发生化学和生物化学过程的可能性(特别是存在大气氧、臭氧、腐蚀介质、细菌、霉菌和其它试剂时)。其次,应该考虑它们的物理老化过程,这种过程与某些组分的迁移和渗出,挥发性组分的逸出,超分子水平的结构变化等有关。这也就是说,这些过程是由混合物组分的相容性、松弛现象等引起的。在某些条件下,聚氯乙烯也可能受到相当大的机械(拉力、剪切力、研磨等)作用。聚氯乙烯分解的可能方向主要取决于主链的结构。

1.1 聚氯乙烯大分子的化学结构*

聚氯乙烯最重要的特性来源于大分子上氯原子的位置及与其相邻的基团(首先是有缺陷的基团)的性质。对聚合物分子链中所含反常基团的定量测定跟定性鉴定一样具有特殊意义。

聚合物分子链的基本结构——链节的“头-尾”连接方式(1,3-氯原子)是在链增长反应过程中形成的。但是,由于聚合过程中产生的副反应(即第二反应)、偶然的脱HCl反应、以及聚合物在离析和贮存时发生的聚氯乙烯氧化,所以实际聚合物的链结构在个别部分被改变了,出现反常结构。例如,聚氯乙烯大分子内可能含有:由于大游离基的复合^[5]而生成氯原子连位(在1,2位)^[2~4];导入的引发剂链段;由于局部脱HCl^[10, 20]、活性链向单体的转移^[30, 31]和支化作用而使主链终止^[32],造成分子链内部和端部的^[24~28]的

*主要缩写和符号一览表列于书末。

不饱和 >C=C< 键；带氯原子的叔碳原子^[6, 18, 38]；各种长度的支链（它是由于活性链向聚合物转移的反应^[39]、大游离基的异构化或者通常的单体分子的“头-头”连接并同时异构化^[37]而造成的^[6, 38-38]）；以及各种含氧基团，包括过氧化氢基^[37, 40]、羟基^[41]和羰基^[20-22, 40, 42]。

聚氯乙烯大分子组成中缺陷(反常结构)的鉴定方法和含量的定量分析(评价)

在很多情况下，不只缺乏可靠的测定结构缺陷的定量方法，而且缺乏定性的方法。这包括确定连位氯原子结构的方法（红外光谱法、碘量滴定法^[5]）不能认为是可信的。因此，我们认为文献^[4]中指出每1000个链节中有6~7个 $\text{—CH}_2\text{—CHCl—CHCl—CH}_2\text{—}$ 基团，未免过高。

由于链转变成单体的反应^{[30]~[32]}和大游离基团的支化作用^[32]所占的比重较大，带有引发性链段的端基表现不清晰（红外光谱分析、官能团分析），头-头结构的含量估计每1000个链节为0.1~0.4个^[30]。

各种基团内的不饱和 >C=C< 键的总含量，用将聚氯乙烯涂覆在高分散性硅胶上的臭氧化方法（用苏联科学院化学物理研究所制造的AДC-3仪）^[43, 44]或者溴蒸汽法^[40]来测定是方便的。这些方法与根据 753 厘米^{-1} 处的吸收谱带的光谱法^[45]不同，不但可在溶液中，而且可在不完全溶解的产物或粉末中测定聚氯乙烯大分子中 >C=C< 键的全部

含量。对于不饱和的 >C=C< 键的总量（末端的和内部

的),悬浮法和本体法聚氯乙烯估计每1000个链节有0.4~4.3个^[40, 43, 44, 441],而乳液法聚氯乙烯有3.5~6个^[40]。其中包括了由于支化作用和链转变成单体而形成的端基 $\text{CHCl}=\text{CH}-$ ^[24, 45]和 $\text{CH}_2=\text{CCl}-$ ^[24]在内。

用5%聚氯乙烯的四氢呋喃溶液以 LiAlH_4 氢化的方法(100℃;125小时)还原 $\text{CH}_2=\text{CCl}-$ 和 $-\text{CHCl}_2$ 基团;藉助于兰尼镍在十氢萘中氢化的方法(137℃;4小时)还原 $\text{CHCl}=\text{CH}-$ 基团,再用红外光谱法^[24, 46]测定不饱和的端基。看来,采用核磁共振光谱法效果最差^[25-28],这可能是由于相应的谱线叠合造成的。用粘度法或凝胶渗透色谱(GPC)测定聚氯乙烯分解产物的分子量,并结合臭氧化法(-28~27℃,1~1.5小时,使4~5%体积的 O_3 转变为 O_2),在 CH_3-COOH 存在下测定聚氯乙烯溶液(2%的环己酮、三氯乙烯或其它溶剂的溶液)中聚氯乙烯分子的双键^[8, 9, 14-16, 19, 43, 47, 48, 441],以及用 KMnO_4 ^[12]或 OsO_4 ^[16]氧化

裂解 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 键的方法,可精确地测定分子链中的不饱和

基团及其组成中的 β -氯烯丙基团(ХАГ)($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CHCl}-$)^{*}和羰基烯丙基团^{**}(КАГ)($-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CHCl}-$)所占的分数。

• 这里, $\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ 是表示聚氯乙烯大分子内部脱一个 HCl 分子后生成的残余结构。此处译作“ β -氯烯丙基团”是指大分子中“ $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ ”这一链段。如更确切些,应称为“内部的 β -氯烯丙基”,此处按原文译出。——译者注。

• • 此处原文为“Карбонилаллильные группировки”,译作“羰基烯丙基团”。但后面所附分子式: $\sim\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$ 应称为“羰基烯丙基氯基团”。因从全书内容看,主要是强调具“ $\sim\text{CO}\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$ ”结构的链段,所以决定仍按原文译名。——译者注。

把 5 % 聚氯乙烯的环己酮溶液用 5 % 的 KOH 水溶液进行碱解 (22°C, 2 小时), 随后在醇中沉淀, 以鉴定羰基烯丙基结构^[20-28]。重要的是, 实验条件要保证大分子只靠链

中间的 $\text{>C}=\text{C}<$ 键的分解来达到恒定的特性粘度值 $[\eta]$ 。

在聚氯乙烯的氧化或碱解过程中, 甚至在采用过量的试剂 (O_3 , KMnO_4 , OsO_4 , KOH 等) 的情况下, 仍能保持 $[\eta]$ 值。

因为聚氯乙烯无规降解时, 初始最可几的分子量分布 (MMP) 没有变化 (等于 2)^[26, 29], 所以内部双键或者 KAT 的含量用计算方法来确定, 并且, 由于在文献^[8, 9, 14, 18, 29, 47, 48]中未考虑某些重要的原则, 所以按下列方程式计算最准确。

$$\bar{Y} = \frac{62.5 \cdot 1.86}{\bar{M}_v^0} \left[\left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right] \quad (1.1)$$

式中 $\bar{Y}$ ——分子链内部 $\text{>C}=\text{C}<$ 键的数量, 它被取作为大分子化学分解时的断链数, 摩尔/摩尔聚氯乙烯。

在一般情况下

$$\bar{Y} = 62.5 \left(\frac{Z}{\bar{M}_v} - \frac{Z_0}{\bar{M}_v^0} \right) \quad (1.2)$$

式中 $Z = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ 。

如果 $[\eta] = K M^\alpha$, 且 Z 保持恒定, 这如同聚合物无规降解时, 最可几的 MMP 所发生的情况一样, 对于任何 $[\eta]$ 、 $/([\eta])$, 我们得到:

$$\bar{Y} = \frac{62.5 Z}{\bar{M}_v^0} \left[\left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]} \right)^{1/\alpha} - 1 \right] \quad (1.3)$$

对于聚氯乙烯的最可几的MMP ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=2$)^[50]来说, 从下面关系式很容易确定Z值:

$$M_w^\alpha = \int_0^\infty \frac{M^{1+\alpha}}{M_n^2} e^{-M/M_n} dM = M_n^2 \Gamma(2+\alpha) \quad (1.4)$$

$$Z = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = [(1+\alpha)\Gamma(1+\alpha)]^{1/\alpha} \quad (1.5)$$

在文献^[35]中, 对于狭窄的聚氯乙烯级分, 曾提出公式:

$$[\eta] = 2.57 \cdot 10^{-4} M^{0.725} \cdot 0.952 = 2.45 \cdot 10^{-4} M^{0.725} \quad (1.6)$$

因此, 在采用方程式(1.6)的时候, 得到 $Z=1.86$, 这也就导出了关系式(1.1)。

聚氯乙烯大分子含有不到一个的 $\text{CHCl}-\text{CH}$ -端基^[24, 46]。因而, 考虑到带有引发剂的端基的含量, $\text{CH}_2=\text{CCl}$ -基的数量可能达到每个大分子有0.6~0.8个。

聚氯乙烯的大分子组成中, 链中间 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 键的含量与聚合物的制造条件和制造方法有关^[16, 19, 29]。用标准的悬浮法和本体法合成的聚氯乙烯, 每1000个链节含有0.6~0.8个(1.5~2.5个以下)链内部 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 键, 而乳液法聚氯乙烯则多0.5~1倍。

大分子中的 $\text{KA}\Gamma$ 的含量从少量到与以臭氧化法测得的内部 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 键数量准确相当的量^[21~23, 51]。